LIQUID CRYSTAL SUBSTRATE AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY CONSTITUTED BY USING THIS SUBSTRATE

Patent number:

JP5061026

Publication date:

1993-03-12

Inventor:

HANI TSUTOMU; TAKAHASHI SHINICHI; OBARA

TEIJI: NATSUUME YOSHIO '

Applicant:

NIPPON ZEON CO

Classification:

- international:

G02F1/1333

- european:

Application number: JP19910289500 19911009

Priority number(s): JP19910289500 19911009; JP19910170388 19910617

Report a data error here.

Abstract of JP5061026

PURPOSE:To improve transparency, heat resistance, moisture resistance, strength, water resistance, electrical insulating characteristic, solvent resistance, chemical resistance to acids, alkalis, etc., and low double refractiveness by laminating sheets consisting of a thermoplastic satd. norbornane resin and a transparent electrode layer, etc., thereon. CONSTITUTION:The liquid crystal substrate is molded by using the thermoplastic satd. norbornane resin. The transparent conductive layer having <=0.2mum max. height Rmax value of the surface is laminated. This thermoplastic resin is exemplified by the ring opening polymer of a norbornane polymer, its hydrogenated matter, the addition polymer of the norbornane polymer, the addition type polymer of the norbornane monomer and olefin, etc. The number average mol.wt. of the thermoplastic satd. norbornane resin is 10000 to 200000, more preferably 20000 to 1500000, further preferably 25000 to 120000 measured by a gel permeation chromatography method by a toluene solvent. The mechanical strength is inferior if the number average mol.wt. is too small. The moldability is poor if the number average mol.wt. is too large.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-61026

(43) 公開日 平成5年(1993) 3月12日

(51) Int. Cl. 5

識別記号

FI

G02F 1/1333

500

7724-2K

審査請求 未請求 請求項の数4 (全5頁)

(21)出願番号

特願平3-289500

(22) 出願日

平成3年(1991)10月9日

(31)優先権主張番号 特願平3-170388

(32)優先日

平3(1991)6月17日

(33)優先権主張国

日本 (JP)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 羽仁 勉

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 高橋 信一

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

(72)発明者 小原 偵二

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日

本ゼオン株式会社研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】液晶基板及びそれを用いた液晶デイスプレイ

(57)【要約】

【構成】 熱可塑性飽和ノルポルネン系樹脂から成るシ ートやそれに透明電極層などを積層したものである液晶 基板、及びそれを用いた液晶ディスプレイ。

【効果】 本発明の液晶基板は熱可塑性飽和ノルボルネ ン系樹脂から成るシートであるので、透明性、耐熱性、 耐湿性、強度、耐水性、電気絶縁性、耐溶剤性、酸やア ルカリ等への耐薬品性、低複屈折性に優れ、また、光弾 性係数が小さいため、光学的に均一であり、曲面の液晶 ディスプレイも製造可能である。また、本発明の液晶デ ィスプレイは軽量であり、液晶基板の平滑性をよくする ことにより、画像の歪みの小さいものを得ることができ る。

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂から成る液晶基板。

1

【請求項2】 表面の最大高さRmax値が0.2μm 以下である請求項1記載の液晶基板。

【請求項3】 透明導電層を積層した請求項1、または 2記載の液晶基板。

【請求項4】 請求項1、2、または3記載の液晶基板を用いた液晶ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、液晶基板およびそれを 用いた液晶ディスプレイに関し、さらに詳しくは、熱可 塑性飽和ノルボルネン系樹脂から成る液晶基板およびそ れを用いた液晶ディスプレイに関する。

[0002]

【従来の技術】液晶基板とは、液晶ディスプレイの構成部品であり、液晶ディスプレイにおいては、2枚の液晶基板の間に液晶が封入される。

【0003】従来、液晶基板においては主としてガラス 20 が使われてきた。しかし、薄いと割れやすく、厚みを持たせると重くなる、さらに、柔軟性がないため曲面の液晶ディスプレイ用の液晶基板などには用いることが困難であるという欠点があった。そのため、これらの欠点を有さない透明性の高い光学材料用の樹脂が用いられるようになってきた。そのような光学材料用樹脂としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)などのアクリル系樹脂、ポリカーボネート(PC)系樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)などのポリエステル系樹脂が大きく、また、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂は吸水性が大きく、耐熱性も不十分であるため、使用環境によっては、液晶等が劣化しやすく、ますます高度化する要求に答えることが困難となってきている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明によれば、透明性、低複屈折性、耐熱性、耐湿性、耐水性、耐溶剤、酸やアルカリ等への耐薬品性、加工性、重量に対する強度、柔軟性に優れた液晶基板が提供される。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記従来 技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結 果、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂を用いて液晶基板 を成形することにより前記課題を達成できることを見い だした。

【0006】(熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂) 本発明の熱可塑性ノルボルネン系樹脂は、特開平3-14882号や特開平3-122137号などで公知の樹脂であり、具体的には、ノルボルネン系単量体の開環重合

体、その水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加型重合体、ノルボルネン系単量体とオレフィンの付加型重合体などが挙げられる。

【0007】ノルボルネン系単量体も、上記公報や特開 平2-227424号、特開平2-276842号など で公知の単量体であって、例えば、ノルポルネン、その アルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれ ら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、 エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミ 10 ド基、シリル基等の極性基置換体、例えば、2-ノルボ ルネン、5-メチル-2-ノルポルネン、5,5-ジメ チルー2-ノルポルネン、5-エチルー2-ノルポルネ ン、5-プチル-2-ノルポルネン、5-エチリデン-2-ノルポルネン、5-メトキシカルポニル-2-ノル ポルネン、5-シアノ-2-ノルポルネン、5-メチル -5-メトキシカルポニル-2-ノルボルネン、5-ブ ェニルー2ーノルポルネン、5-フェニルー5-メチル 2 - ノルボルネン等; ノルボルネンに一つ以上のシク ロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘 導体や置換体、例えば、1,4:5,8-ジメタノー 1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 8, 8 a - 2, 3 - シクロ ペンタジエノナフタレン、6-メチルー1, 4:5, 8ージメタノー1、4、4 a、5、6、7、8、8 a ーオ クタヒドロナフタレン、1,4:5,10:6,9-ト リメタノー1, 2, 3, 4, 4 a, 5, 5 a, 6, 9, 9 a, 10, 10 a - ドデカヒドロー2, 3 - シクロペ ンタジエノアントラセン等;シクロペンタジエンの多量 体である多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や 置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2,3-ジヒ ドロジシクロペンタジエン等;シクロペンタジエンとテ トラヒドロインデン等との付加物、その上記と同様の誘 導体や置換体、例えば、1, 4-メタノー1, 4, 4 a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレ ン、5,8-メタノ-1,2,3,4,4a,5,8, 8 a - オクタヒドロ-2, 3 - シクロペンタジエノナフ タレン等;等が挙げられる。

【0008】ノルボルネン系単量体の重合は公知の方法でよく、必要に応じて、水素添加することにより、熱可塑性ノルボルネン系樹脂水素添加物とすることができる。

【0009】なお、本発明においてはノルボルネン系モノマーを公知の方法で開環重合させる場合には、本発明の効果を実質的に妨げない範囲において開環重合可能な他のシクロオレフィン類を併用することができる。このようなシクロオレフィンの具体例としては、例えば、シクロペンテン、シクロオクテン、5、6-ジヒドロジシクロペンタジエンなどのごとき反応性の二重結合を1個以上有する化合物が例示される。

【0010】本発明で使用する熱可塑性飽和ノルボルネ 50 ン系樹脂の数平均分子量は、トルエン溶媒によるGPC 10

(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ) 法で測定して、 $10,000\sim200,000$ 、好ましくは $20,000\sim150,000$ 、より好ましくは $25,000\sim120,000$ である。数平均分子量が小さすぎると機械的強度が劣り、大きすぎると成形性が悪くなる。

【0011】また、ノルボルネン系モノマーの開環重合体を水素添加する場合、水素添加率は耐熱劣化性、耐光劣化性などの観点から、90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは、99%以上とする。

【0012】なお、液晶基板として、後述のように耐水性、耐湿性がよいものが好ましく、特に耐水性、耐湿性がよいものが必要な場合は、極性基を有さない熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂が好ましい。

【0013】 (添加物) 本発明で用いる熱可塑性飽和ノ ルボルネン系樹脂には、所望により、フェノール系やリ ン系などの老化防止剤、耐電防止剤、紫外線吸収剤など の各種添加剤を添加してもよい。液晶は紫外線によって 変質するので、紫外線吸収剤を添加することは好まし い。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸 20 収剤、ベンゾトリアゾル系紫外線吸収剤、アクリルニト リル系紫外線吸収剤などを用いることができ、添加量 は、通常10~100,000ppm、好ましくは10 0~10,000ppmである。溶液流延法で基板を成 形する場合には、表面粗さを小さくするため、レベリン グ剤の添加も好ましい。レベリング剤は、例えば、フッ 素系ノニオン界面活性剤、特殊アクリル樹脂系レベリン グ剤、シリコーン系レベリング剤など塗料用レベリング 剤を用いることができ、それらの中でも溶媒との相溶性 の良いものが好ましく、添加量は、通常は5~50,0 00ppm、好ましくは10~20, 000ppmであ

【0014】(成形加工)本発明の熱可塑性ノルボルネン系重合体水素添加物は常法に従ってシートである液晶基板に成形する。しかし、液晶基板は、厚さムラが大きい、または表面の平滑性に劣ると液晶ディスプレイの画像の歪みが大きく、実用上問題がある。厚さムラは全面で±50 μ m以下、Rmax値が0.2 μ m以下でなくては、画像の判別が困難であるなどの不都合がある。厚さムラが全面で±25 μ m以下、Rmax値が0.1 μ m以下が好ましく、特に厚さムラが全面で±20 μ m以下、Rmax値が0.08 μ m以下のものが好ましい。厚さムラの小さな成形法としては、充分に研磨した金型を用いる射出成形法などがある。

【0015】さらに、精度の高い正確な画像を得るためには厚さムラ、Rmax値は小さいほど好ましく、厚さムラが全面で \pm 10 μ m以下、好ましくは \pm 5 μ m以下、より好ましくは \pm 2 μ m以下、Rmax値は0.07 μ m以下、好ましくは0.05 μ m以下、より好ましくは0.05 μ m以下、より好ましくは0.03 μ m以下の液晶基板が必要である。しか

【0016】Rmax値が0.06μm以下の液晶基板を得るためには、成形後にさらに研磨すればよく、研磨の効率の点からは金型を充分に研磨した射出成形法が好ましいが、他の成形方法、例えば、通常の射出成形法、押出成形法、圧縮成形法、溶液流延法など、通常の樹脂に用いられる成形法であっても構わない。

【0017】研磨する方法は、熱硬化性樹脂の平面を研磨する際に通常用いられている方法であればよく、例えば、遊離砥粒によるラッピング加工、同じくポリシング加工、研磨布紙加工、鏡面切削、バレル加工などが採用でき、中でも遊離砥粒によるポリシング加工などが好ましい。また、研磨前の成形品の表面の最大高さが大きい場合は、遊離砥粒によるラッピング加工を行ってある程度研磨した後、遊離砥粒によるポリシング加工により研磨することが好ましい。遊離砥粒としては、アルミナ、炭化ケイ素、シリカなどが好ましく、粒径は0.1~20 μ mのもの、特に0.5~10 μ mのものが好ましい。粒径が小さすぎると研磨の効率が悪く、粒径が大きすぎると研磨面の最大高さが大きくなる。

【0018】(液晶基板)本発明の液晶基板は基本的に熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のシートであり、表面の平滑性に優れていることから、画像の歪みが少なく、また、本発明の液晶基板は透明性に優れており、そのため、明暗の差がはっきりした画像が得られる。さらに、光弾性係数が小さいため、光学的に均一であり、曲面の液晶ディスプレイのために曲げて使用することもできる。光弾性係数が小さいほど好ましく、 $9\times10^{-13}\,\mathrm{cm^2/dyneo}$ を $10^{-13}\,\mathrm{cm^2/dyneo}$ のシートを用いることが好ましい。

【0019】さらに、本発明の液晶基板は熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂のシートであることにより、耐湿性、耐水性に優れている。液晶基板を水分が透過すると液晶や透明電極層が劣化することがあるので、吸湿性が0.05%以下、特に0.01%以下のシートを用いることが好ましい。また、熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の酸素透過速度は100μmの厚さのシートで約1m1/m1・24hrs程度と小さいので、本願の液晶基板は酸素の透過も充分に阻害し、酸素による液晶の劣化も少ない。

【0020】そのほか、本発明の液晶基板は熱可塑性飽和ノルボルネン系樹脂の成形品であることにより、低複屈折性、耐熱性、耐溶剤、酸やアルカリ等への耐薬品性、重量に対する強度などに優れている。

【0021】本発明の液晶基板は基本的に熱可塑性飽和 ノルボルネン系樹脂から成るシートであるが、実際の使 用にあたっては、使用目的などに応じて、透明電極層、

50 液晶配向層、ガスパリア性膜、偏向子、位相フィルムな

[0025]

どが積層される。また、2枚の液晶基板の間の液晶を封入する空間を設けるためのスペーサーを積層してもよい。なお、酸素の透過による劣化をより小さくし耐久性をあげるなどの目的のためには、液晶基板と透明電極層の間、または、基板と透明電極層の接着面と反対側に接着材層等を介して、ポリビニリデンクロライド、ポリビニルアルコールなどのガスバリア性材料を積層することが望ましい。これらを積層したものも液晶基板という場合がある。

【0022】 (透明電極層) 液晶ディスプレイの構成部 10 品として使用される時点で液晶基板には透明電極層が積 層されていなければならない。透明電極層は、可視光線 のある程度以上の光透過率が必要であり、通常50%以 上、好ましくは70%以上、比抵抗が100Ωcm以下、 好ましくは50Ωcm以下のものである。具体的には、A u、Ag、Cu、Pt、Al、Cr、Phなどの金属薄 膜、In,O;(Sn)、SnO;(Sb)、SnO;(F e), CdO, Cd₂O₁, CdSnO₄, TiO₂, Zr O.、Culなどの半導体及び酸化物半導体薄膜、Ti-O, /Ag/TiO, (x≦2) などの多層薄膜、ポリピ ニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、オリ ゴ (ポリ) スチレンスルホン酸塩などの高分子電解質薄 膜系、ポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリピロー ル類などの導電性高分子等を挙げることができる。これ らの導電膜は、スプレー法、プラズマ法、気相反応系 (CVD)、塗布法(CLD)、真空蒸着法、RFまた はDCスパッタリング法、イオンプレーティング法、電 解重合法などの周知の方法でもって液晶基板上に積層さ れる。また、導電性高分子は電解重合法または気相法に よってフィルム中内部に形成することもできる。また、 TTF-TCNQ (テトラチオフルパレン-テトラシア ノキシジメタン) などの錯体を含浸させることによって 導電性をもたせることもできる。

【0023】(液晶ディスプレイ)本発明の液晶ディスプレイは、基本的には、2枚の液晶基板とその間に封入された液晶から成る液晶セルである。液晶セルは、通常、液晶が漏れないように、2枚の液晶基板がその間にスペーサーと呼ばれる枠を挟み込み、スペーサーの厚みと液晶基板の面がつくる空間に液晶が封入されている。スペーサーは、液晶と反応したり、酸素や水分を透過しない材料であれば、特に限定されない。曲面の液晶ディスプレイの場合などでは、ある程度の柔軟性があることが好ましい。通常、液晶が漏れないように、スペーサーと液晶基板は接着剤で接着されている。接着剤は、液晶と反応しやすいものでなく、十分な接着性があるものであれば、特に限定されない。

【0024】また、用途、必要に応じて、偏向子、位相フィルム、保護フィルム、反射膜またはバックライトなどと液晶セルを組み合わせて、液晶ディスプレイとする。

【実施例】以下に参考例、実施例、及び比較例を挙げて 本発明をさらに具体的に説明する。

【0026】参考例1

6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4 a, 5, 6, 7, 8, 8 a - オクタヒドロナフタレン に、重合触媒としてトリエチルアルミニウムの15%シ クロヘキサン溶液10重量部、トリエチルアミン5重量 部、及び四塩化チタンの20%シクロヘキサン溶液10 重量部を添加して、シクロヘキサン中で開環重合し、得 られた開環重合体をニッケル触媒で水素添加してポリマ 一溶液を得た。このポリマー溶液をイソプロピルアルコ ール中で凝固させ、乾燥し、粉末状の樹脂を得た。この 樹脂の数平均分子量は40,000、水素添加率は9 9.8%以上、Tgは142℃、残留溶媒濃度は0.0 5%であった。

【0027】実施例1

参考例1の樹脂15重量部をクロロベンゼン85重量部 に溶解して樹脂溶液を調製した。さらにレベリング剤 (フロラード FC-430、住友スリーエム製)と紫 外線安定剤(Viosorb 80、共同製薬製)をそ れぞれ、500ppm、300ppmになるように添加 した。この溶液を表面研磨されたガラス板上にたらし、 これをパーコーターにより幅約300mm、長さ約50 0 mmに流延した。これを第1段階の乾燥としてガラス 板ごとホットプレート上に移し、55℃で30分間、さ らに90℃で30分間乾燥させた。室温まで冷却後、シ ートの一部を切取り、残留溶媒濃度を測定したところ、 2. 0重量%であった。ついで、第2段階の乾燥として ホットプレート上で110℃で30分間、さらに140 ℃で60分間乾燥した。室温に冷却後、樹脂膜をガラス。 板から剥離し、周囲10mm幅を切り落としてシートを 得た。このシートの残留溶媒濃度は0.11重量%であ った。

[0028] このシートの表面を目視および光学顕微鏡で観察したが、発泡、スジ、傷などは観察されなかった。 Tgは140 $\mathbb C$ 、平均厚さは約 100μ mで厚さのばらつきは最大でも $\pm 2\mu$ m以下、両面ともRmax値は、 0.10μ m以下、光線透過率は90.5%、複屈折の絶対値の最大値は全面で2nm以下であった。

【0029】鋳鉄製の5インチの定盤を設置したホフマン型ラップ盤(スピードファム社製、DSM 5B-8 L)を用い、またキャリア(スピードファム社製、EGキャリア)を治具として用いてこのシートをラッピング加工した。

【0030】このシートの成形品の表面への荷重を0. 04~0.08kg/cm に調節しながら、上下定盤を20~50rpmで回転するように調節し、平均粒子径12.3μmのホワイトアルミナ製の研磨剤(スピー50 ドファム社製、A-1200)300gと水11との割

合の混合溶液を600~1000cm¹/分でフィード して10分かけて研磨した。

【0031】ポリウレタン製のポリシャ(スピードファム社製、SURFIN 018-3)を設置した定盤サイズ5インチのホフマン型ポリシュ盤(スピードファム社製、DSM 5B-8P)を用い、またキャリア(スピードファム社製、EGキャリア)を治具として用いてラッピング加工したシートをポリッシング加工した。

【0032】シートの表面への荷重を $0.04\sim0.08$ kg/cm¹に調整しながら、上下定盤を $20\sim50$ rpmで回転するように調整して、平均粒子径 1.3μ mのホワイトアルミナ製の研磨剤と水を重量比1:1 との混合溶液(スピードファム社製、POLIPLA 103)を $200\sim400$ cm¹/分でフィードして40分かけて研磨した。

【0033】この結果、成形品の最大高さRmax値は 全面で最高 0.042μ mであった。

【0034】このシートをから、一辺20mmの正方形を2枚切り出し、2枚とも片面にIn.O,(Sn)を真空蒸着して透明電極層を積層して、液晶基板を得た。 【0035】参考例2

キシレン85重量部に参考例1の樹脂15重量部を溶解した樹脂溶液を用いて、実施例1と同様に流延した。これを第1段階の乾燥としてガラス板ごと空気還流型のオープン中で25℃から80℃まで30分かけて昇温させて乾燥させた。室温まで冷却後、シートの一部を切取り、残留溶媒濃度を測定したところ、1.6重量%であった。ついで、第2段階の乾燥として130℃のオーブンで90分乾燥し、室温に冷却後、樹脂膜をガラス板から剥離し、周囲10mm幅を切り落としてシートを得た。このシートの残留溶媒濃度は0.04重量%であった

【0036】このシートの表面を目視および光学顕微鏡で観察したが、発泡、スジ、傷などは観察されなかった。Tgは141℃、平均厚さは 10μ mで厚さのばらつきは最大でも $\pm0.3\mu$ m以下、両面ともRmax値

は、0.12μm以下、複屈折の絶対値の最大値は全面 で2nm以下であった。

【0037】このシートを一辺20mmの正方形に切り出し、さらにその正方形のシートの内部、外周から2mmの位置の一辺16mmの正方形の部分を切り抜き、スペーサーを作成した。

【0038】 実施例2

実施例1で得た内の一枚の液晶基板の透明電極層側に参考例2で得たスペーサーを、DH 597A(ノガワケ10 ミカル製ホットメルト接着剤)の10重量%トルエン溶液を20mg/cm²塗布し、80℃で2分乾燥し、3kg/cm²の圧をかけて積層した。この際、液晶基板の外周から1mmのところ1ヶ所から外方向への導電線を透明電極層に取り付けた。

【0039】スペーサーが接着された後、液晶基板上に 液晶として30℃にして液状になったメトキシベンジリ デンープチルアニリンを注ぎ、その上から実施例1で得 たもう一枚の液晶基板を液晶側が透明電極層になるよう に、また、空気が残らないように、もう一枚の液晶基板 とスペーサーをDH 597Aの10重量%トルエン溶 液を用いて接着した。

【0040】この液晶セルを30℃に保持して、2本の 導電線間に1400~2400V/cmの直流電圧を印 加すると、電圧が高くなるに従い、光の散乱が高くな り、すりガラスのように曇った。これにより、本発明の 液晶基板は、液晶ディスプレイに用いることができるこ とが判った。

[0041]

【発明の効果】本発明の液晶基板は熱可塑性飽和ノルボ30 ルネン系樹脂から成るので、透明性、耐熱性、耐湿性、強度、耐水性、電気絶縁性、耐溶剤性、酸やアルカリ等への耐薬品性、低複屈折性に優れ、また、光弾性係数が小さいため、光学的に均一であり、曲面の液晶ディスプレイも製造可能である。また、本発明の液晶ディスプレイは軽量であり、液晶基板の平滑性をよくすることにより、画像の歪みの小さいものを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 夏梅 伊男

神奈川県川崎市川崎区夜光1-2-1 日本ゼオン株式会社研究開発センター内